

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-6396

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 59/04			B 2 9 C 59/04	C
// C 0 8 F 20/14	M L Y	7824-4 J	C 0 8 F 20/14	M L Y
C 0 8 L 33/12	L J A		C 0 8 L 33/12	L J A
B 2 9 K 33:04				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-164381

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月25日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 前川 智博

愛媛県新居浜市惣閑町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸メチル系樹脂エンボスシート

(57) 【要約】

【課題】 転写性の優れたメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートを提供する。

【解決手段】 重量平均分子量 (Mw) が8万～40万であり、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万～50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体を50%以上含有してなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物を $(200 + Mw / 10000)$ °C を超える温度で溶融した後、少なくとも1本のエンボスロールを有するロールユニットを介して押出成形してなるメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートは、従来のメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートと比較して、シボ模様の転写性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量(Mw)が8万~40万であり、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万~50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体を50%以上含有してなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物を $(200 + Mw / 10000)$ ℃を超える温度で溶融した後、少なくとも1本のエンボスロールを有するロールユニットを介して押出成形してなるメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシート。

【請求項2】 分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体が、その重合体のうち分子量30万以上のものの割合が、その重合体のクロロホルム中25℃における還元粘度が 0.7 dl/g 以下の時、 $\{ [14 \times \text{該還元粘度値} - 6.8] \sim [14 \times \text{該還元粘度値} + 11.2] \}$ (重量%)、還元粘度が 0.7 dl/g 以上の時、 $\{ [40 \times \text{該還元粘度値} - 25] \sim [40 \times \text{該還元粘度値} - 7] \}$ (重量%)である請求項1記載のメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートに関する。

【0002】

【従来の技術】メタクリル酸メチル系樹脂シートの表面に微細な凹凸やパターンを付与させた材料は、透過型ディスプレイの表面板、照明カバー、自動車、電車、飛行機等の内外装部品や家庭用電気機器の外装部品、プロジェクションTVのレンチキュラーレンズ等に広く用いられている。

【0003】従来から、このような表面に微細な凹凸や特定の模様を有する熱可塑性樹脂シートを製造するにあたり、押出成形におけるロールユニットを構成するロールとしてロール表面にシボ模様や、特定の模様を付したものを、樹脂シートの表面に模様を転写することが行われている。また最近では、エンボス加工される樹脂自体を特殊な材料に変更して、転写性を向上させるという試みもある。例えば、特開平4-327937号公報には高流動性のポリカーボネート樹脂と低流動性のポリカーボネート樹脂とが2層に積層され、高流動性のポリカーボネート樹脂側の面にエンボス加工が施されていることを特徴とするエンボス付きのポリカーボネートシートが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開平4-327937号公報に記載されたエンボスシートは、メタクリル酸メチル系樹脂のエンボスシートにも適用できるが、溶融流動性の異なる二種の材料を用い、さらに共押出という手法を採らなければならず生産性が悪い。また、両材料の溶融流動性が異なるため、押出成形においてバンクを形成させていく点があり、これも生産効率を落としてしまうこと

になる。

【0005】そこで本発明者は、転写性の良好なメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートについて鋭意検討した結果、特定の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体を50%以上含有するメタクリル酸メチル系樹脂組成物を用いることによって、溶融流動性が同じ通常のメタクリル酸メチル系樹脂と比較して、シボ模様転写性に優れたメタクリル酸メチル系樹脂のエンボスシートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、重量平均分子量(Mw)が8万~40万であり、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万~50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体を50%以上含有してなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物を $(200 + Mw / 10000)$ ℃を超える温度で溶融した後、少なくとも1本のエンボスロールを有するロールユニットを介して押出成形してなるメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられるメタクリル酸メチル系重合体とは、その構成単位としてメタクリル酸メチル単位を50重量%以上、好ましくは70重量%以上含有するものであり、メタクリル酸メチル単位を50重量%以上含有する限りその一部がメタクリル酸メチルと共重合可能な単官能の不飽和単量体単位で置き換えられたものであってもよい。該共重合可能な単官能不飽和単量体単位は該重合体中に1重量%以上含まれていることが好ましく、さらに好ましくは3重量%以上であり、3~20重量%の場合が特に好ましい。

【0008】該共重合可能な単官能不飽和単量体としては、例えばメタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0009】本発明のメタクリル酸メチル系重合体の重量平均分子量(Mw)は8万~40万、好ましくは15万~30万である。重量平均分子量(Mw)が8万未満であるとエンボスシートの機械的強度が不十分であり、40万を超えると押出成形しにくくなる。

【0010】本発明のメタクリル酸メチル系重合体は、そのZ平均分子量(Mz)を用いて規定される分岐点間

分子量 ($M_z b$) が3万~50万のものであり、好ましくは5万~20万のものである。該分岐点間分子量 ($M_z b$) が3万未満の場合は機械的強度が不十分である。50万を超えると2次成形後の偏肉抑制効果が小さくなる傾向がある。

【0011】ここで重量平均分子量 (M_w)、Z平均分子量 (M_z) とは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) と示差屈折率計により求められた値である。この求め方は、例えば1984年版、高分子学会編の「高分子特性解析」(共立出版) 24頁~55頁に記載されている。

【0012】分岐点間分子量とは、分岐構造を有するポリマーにおいて分岐点から次の分岐点までの分子量の平均値を意味し、Z平均分子量 (M_z) を用いて規定される。この分岐点間分子量 ($M_z b$) は、日本ゴム協会誌、第45巻、第2号、105~118頁「キャラクタリゼーション」の記載に基づき、下記〔数1〕、〔数2〕式より算出される。

【0013】

〔数1〕 $\{ [\eta_1] / [\eta_2] \}^{10/6} = \{ (1 + B_z / 6)^{0.5} + 4B_z / 3\pi \}^{-0.5}$

〔0014〕

〔数2〕 $M_z b = M_z / B_z$

【0015】上記〔数1〕において、 $[\eta_1]$ は、直鎖状メタクリル酸メチル重合体標準試料のGPC溶出時間に対する極限粘度と絶対分子量との積の関係を示す普遍較正曲線を用いて得られる測定対象の重合体の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す較正曲線において、分子量が M_z 値に対応する極限粘度である。 $[\eta_2]$ は、直鎖状のメタクリル酸メチル重合体標準試料の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す較正曲線において、測定対象の重合体と同じ分子量 M_z 値に対応する極限粘度である。 B_z は、Z平均分子量 M_z における分岐点の数である。

【0016】本発明における分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体 (B) は、その重合体のうち分子量30万以上のものの割合は、その重合体のクロロホルム中25℃における還元粘度が 0.7 dl/g 以下の時、 $\{ [14 \times \text{該還元粘度値} - 6.8] \sim [14 \times \text{該還元粘度値} + 11.2] \}$ (重量%)、該重合体の還元粘度が 0.7 dl/g 以上の時、 $\{ [40 \times \text{該還元粘度値} - 25] \sim [40 \times \text{該還元粘度値} - 7] \}$ (重量%) にあることが好ましい。なお、本発明で表す還元粘度とは、その測定する重合体の溶液濃度が 1 g/dl での値である。本明細書においては特に別途規定しない限り、分子量は直鎖状メタクリル酸メチル重合体の分子量に換算した値を意味するものである。分子量30万以上の割合が上記の範囲内の方が、流動性と耐溶剤性及び機械的強度のバランスが優れている。

【0017】本発明における分岐構造を有するメタクリル

ル酸メチル系重合体の架橋度は、ゲル分率 (全重合体重量に対するアセトン不溶部分の重量%) で表して、通常3%以下、好ましくは1%以下、さらに好ましくはほぼ0%である。

【0018】分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体は、前述の構成単位の単量体に、所定量の多官能の構成単位となる成分、必要によりさらに連鎖移動剤及び/または重合開始剤を加えて重合することによって得られる。多官能性の構成単位となる成分の量は、メタクリル酸メチル (及び単官能性単量体) に対し、通常は0.02~1重量部である。

【0019】共重合可能な多官能単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のエチレングリコールまたはそのオリゴマーの両末端水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの; ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等の2価のアルコールの水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの; トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールまたはこれら多価アルコール誘導体をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの; ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0020】連鎖移動剤としては、メタクリル酸メチルの重合に用いられる周知のものでよい。この中には、連鎖移動官能基を1つ有する単官能の連鎖移動剤および連鎖移動官能基を2つ以上有する多官能連鎖移動剤とがある。単官能連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類、チオグリコール酸エステル類等が挙げられ、多官能連鎖移動剤としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール水酸基をチオグリコール酸または3-メルカプトプロピオン酸でエステル化したものが挙げられる。

【0021】連鎖移動剤および多官能単量体の量は、該単官能単量体1モル当たり、該連鎖移動剤の量が 1×10^{-5} モル~ 5×10^{-3} モル、該多官能単量体の量がその官能基数が 1×10^{-5} ~ (該連鎖移動剤 (モル) - 2. 5×10^{-4}) モルとなる範囲である。

【0022】分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体の重量平均分子量は、一般に主として用いる該多官能単量体の濃度、連鎖移動剤の濃度及びラジカル開始剤の濃度に支配される。重量平均分子量の調整は、該架橋剤濃度を増加すると重量平均分子量は大きくなり、逆に連鎖移動剤を増加すると小さくなることを考慮して、該

多官能単量体の上記濃度範囲内及び連鎖移動剤の濃度の範囲内で適宜変更すること行う。

【0023】分岐点間分子量は、主として、該多官能単量体濃度によって調整できる。該多官能単量体濃度が高いほど、分岐点間分子量は小さくなる。また連鎖移動剤については、多官能連鎖移動剤の濃度が高いほど分岐点間分子量は小さくなる。分子量30万以上の割合は、多官能単量体の濃度が高いほど多くなる。

【0024】重合開始剤の使用量は、重合方法に応じた周知の適量でよく、単量体または単量体混合物100重量部に対して0.001～1重量部程度、好ましくは0.01～0.7重量部である。なお重合開始剤の量が多いほど、重量平均分子量が小さくなるのは、周知の一般的なメタクリル系重合体と同様である。

【0025】本発明のメタクリル酸メチル系重合体を得る方法としては、工業的にアクリル樹脂を製造する周知の方法を用いる。つまり懸濁重合法、連続塊状重合法、乳化重合法である。特に懸濁重合、連続塊状重合が適している。

【0026】該メタクリル酸メチル系樹脂組成物中の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体の割合は50重量%以上、好ましくは80重量%以上である。50重量%未満であるとエンボスシートのシボ模様転写性が向上しにくい。

【0027】該メタクリル酸メチル系樹脂組成物を構成する残りの材料としては、通常の直鎖状メタクリル酸メチル系重合体や、耐衝撃改質剤、光拡散剤、艶消剤、難燃剤、帯電防止剤、酸化防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、染料顔料等で構成されるが、当然ながら全く添加しなくても構わない。

【0028】これらの成分を混合し樹脂組成物とするには、周知の熱可塑性樹脂の混合方法を用いることができる。例えば、各成分をヘンシェルミキサーやタンブラーのこくと機械的な混合を行い、バンバリーミキサーや一軸、二軸の押出機で熔融混練する方法がある。

【0029】得られた樹脂組成物をロールユニットに導入するには、一軸、二軸の押出機等で熔融混練し、Tダイを通す必要がある。本発明では、Tダイから出た直後の熔融シート状物の温度、すなわち樹脂の熔融温度はシボ模様の転写性を良くするために一定以上の温度にする必要がある。この温度はメタクリル酸メチル系重合体の重量平均分子量(Mw)によって変わり、 $(200 + Mw/10000)$ ℃を超え、280℃以下にする必要がある。 $(200 + Mw/10000)$ ℃未満であるとシボ模様の転写性が小さくなる傾向があり、280℃を超えると樹脂の劣化を招くので好ましくない。熔融シート状物の温度は、通常、接触型の温度計を用いて測定される。

【0030】Tダイから出た熔融シート状物からエンボスシートを製造する方法としては、基本的には2本以上

のロールを介して樹脂板を製造する方法であり、樹脂の板・シートを製造する周知の代表的な方法である。

【0031】例えば「プラスチック加工技術便覧」(昭和54年10月20日 日刊工業新聞社発行)254～260頁：特公昭61-46305号公報などに記載のごとく「押出機」「ダイ」「艶付きロールユニット(ポリシグロール)」「ローラーテーブル」「耳切り装置」「引取りロール」「切断、積重ね装置」の構成の装置を用いる方法があり、この中で「艶付きロールユニット」のロールの内の1本以上をエンボスロールとする。

【0032】本発明におけるエンボスロールとしては、微細な凹凸のものから粗い物まで、あるいは種々の柄模様のあるものが適用できる。つまり本発明のエンボスはことさらに限定が無く、いわゆるシボ模様、マット状のものから、レンチキュラーレンズのごとく一定の山が連続して成形されているものや、プリズム形状の凹凸が規則正しく配列されたものなどである。

【0033】本発明のメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートの板厚は、概ね100μm～10mm程度のものであるが、特に限定されない。

【0034】

【発明の効果】本発明のメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートは、通常のメタクリル酸メチル系樹脂エンボスシートに比べ、エンボスの転写が良好である。

【0035】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら制限されるものではない。尚、評価方法は次の通りである。

(1) 還元粘度(η_{sp}/c)：JIS Z8803 に準拠し、還元粘度は1g/dlの濃度での値であり、クロロホルム溶液、25℃で測定し求めた(dl/g)。

(2) 重量平均分子量(Mw)及びZ平均分子量(Mz)：示差屈折率計及び粘度計付きゲルパーミエーションクロマトグラフィー(Watersウォーターズ社製 GPC150-CV)を用い、標準メタクリル酸メチル重合体の[分子量-溶出時間]校正曲線から求めた。

(3) 分岐点間分子量(Mzb)：上記校正曲線および標準メタクリル酸メチル重合体のGPC溶出時間に対する極限粘度の関係を示す校正曲線とから絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す校正曲線を求め、この校正曲線を用いて分子量Mz値に対応する極限粘度 $[\eta_2]$ を求めた。次に標準メタクリル酸メチル重合体の溶出時間に対する絶対分子量と極限粘度との積の関係を示す普遍校正曲線を用いて、測定対象の重合体の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す校正曲線を求め、この校正曲線を用いて分子量Mz値に対応する極限粘度 $[\eta_1]$ を求めた。 $[\eta_1]$ および $[\eta_2]$ を用いて前述の[数1]からBzを求め、次いで前述の[数2]からMzbを算出した。

(4) ゲル分率：アセトン100重量部に対し、重合体

を3重量部分散させた後、遠心分離(10000rpm ×5min)させ、上澄み液を除去し乾燥させた不溶分の重量をアセトンに分散させる前の重合体重量で割り、ゲル分率を求めた。

(5) 樹脂板表面温度：接触型温度計(芝浦電子製作所製TD-150)により樹脂表面温度を測定した。

(6) 熔融流動性(MFR)：JIS-K7210 条件15に準拠して測定した。

(7) 転写率：図1のパターンを表面に持つエンボスロールで転写したエンボスシートに、シリコン系硬化性ゴム(信越シリコン(株)製 KE-1300及びCAT-1300)を塗布し、硬化後、図1と同様のパターンが現れるように切り出して、断面を顕微鏡で観察しパターン溝の最大深さを測定し、エンボスロールの最大深さを100%として転写率を算出した。

【0036】実施例で用いた各種単量体、連鎖移動剤の略称は以下の通り。

・DDSH：n-ドデシルメルカプタン

・HDA：1,6-ヘキサジオールジアクリレート

【0037】実施例で使用した押出装置は以下の通りである。

→押出機：スクリュー径40mm、一軸、田辺プラスチック(株)製

・Tダイ：幅220mm、リップ間隔4mm

・ロールユニット：径200mm、巾300mm、縦3本のポリシングロールのうち中央の1本を図1のパターンを表面に持つエンボスロールに変更した。

【0038】参考例1～2

「メタクリル酸メチル系重合体の調整」200リットルのSUS製オートクレーブにメタクリル酸メチル96重量部に対し、アクリル酸メチル4重量部、ラウロイルパーオキサイド0.3重量部、n-ドデシルメルカプタン及び1,6-ヘキサジオールジアクリレートを[表1]に示す量、イオン交換水200重量部、ポリメタクリル酸ナトリウム1重量部を入れて混合し、窒素雰囲気下で加熱昇温して、80℃で重合を開始し、90分経過後さらに100℃で60分重合させた。重合後、洗浄、脱水、乾燥を行い、ビーズ状重合体を得た。得られた重合体を評価した。評価結果を[表1]に示す。

【0039】

【表1】

参考例	1	2
アクリル酸メチル(%)	4	4
連鎖移動剤 種類	DDSH	DDSH
(重量部)	0.36	0.31
多官能単量体 種類	HDA	-
(重量部)	0.113	-
重量平均分子量 ×10 ³	150	120
還元粘度 (dl/g)	0.77	0.73
MFR (g/10min)	2	2
分岐点間分子量 ×10 ³	105	-
分子量30万以上(%) 実測値	11.0	-
上限	23.8	-
下限	5.8	-
ゲル分率 (%)	0.0	0.0

【0040】実施例1～2、比較例1～2

参考例で製造したメタクリル系重合体99.5重量%に離型剤としてステアシルアシッドホスフェイト(LBT-100

堺化学工業(株)製)0.5重量%とをヘンシェルミキサーで混合した後、押出装置で樹脂温度265℃で熔融混練後、[表2]の温度に設定したロールユニットを介して押出成形して厚さ2mmのエンボスシートを得た。このシートの評価結果を[表2]に示す。

【0041】

【表2】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
樹脂(参考例)	1	1	2	2
ロール温度上(℃)	110	115	110	115
中(℃)	140	170	140	170
下(℃)	143	145	143	145
板厚(mm)	2	2	2	2
転写率(%)	11	38	8	29

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いたエンボスロールの表面形状の拡大図である。

【図1】

(単位: mm)

